

УДК 621.357

**Ю.К. Гапон, Т.О. Ненастіна\*, М.Д. Сахненко, Ю.І. Долженко****ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОКРИТТЯ ТЕРНАРНИМИ СПЛАВАМИ КОБАЛЬТУ З ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ***Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»**\*Харківський національний автомобільно-дорожній університет*

*Досліджено залежність кількісного складу і виходу за струмом сплаву кобальт-молібден-вольфрам, отриманого з полілігандного цитратно-дифосфатного електроліту. Показано, що найбільш оптимальним є співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів  $\text{Co}^{2+} / (\text{WO}_4^{2-} + \text{MoO}_4^{2-}) = 1:1$ , а лігандів Cit / Piro = 1:2. Встановлено вплив енергетичних і часових параметрів імпульсного електролізу на структуру і морфологію поверхні сплаву. Результати атомно-силової і сканівної електронної мікроскопії показали, що отримані покриття мають цільну і дрібнокристалічну структуру.*

**Вступ**

В сучасному приладобудуванні та машинобудуванні велику увагу приділяють створенню і впровадженню у виробництво нових прогресивних технологій нанесення гальванічних покриттів сплавами, що забезпечують підвищення твердості, зносо- та корозійної стійкості.

Значна увага в сучасних дослідженнях стосується сплавів на основі кобальту [1]: бінарних (Ag-Co, Co-Mo, Co-Ni, Co-Cr і ін.) та тернарних (Fe-Co-Ni, Co-Mo-P, Co-Mo-W, Ni-Co-B та ін.), властивості і області промислового застосування яких істотно різняться. Особливий інтерес представляють сплави з тугоплавкими металами (вольфрам, молібден, цирконій, ніобій та ін.), які майже неможливо осадити з водних розчинів в чистому вигляді, але за певних умов можна співосадити з кобальтом та іншими металами підгрупи заліза [2]. За своїми фізико-хімічними та фізико-механічними властивостями сплави кобальту з тугоплавкими металами можуть скласти альтернативу покриттям твердим хромом [3, 4], нанесення яких проводять з електролітів на основі сполук Cr (VI), через високу токсичність віднесених до екологічно небезпечних гальванічних виробництва 1-го класу.

**Експериментальна частина**

Осадження тернарних сплавів кобальт-молібден-вольфрам проводили з полілігандного цитратно-дифосфатного електроліту постійним струмом  $j = 2 \dots 8 \text{ А/дм}^2$  і уніполярним імпульсним струмом амплітудою  $j = 2 \dots 27,5 \text{ А/дм}^2$  в діапазоні частот  $f = 19 \dots 910 \text{ Гц}$ , тривалість імпульсу змінювали в межах  $\tau_i = 2 \times 10^{-3} \dots 2 \times 10^{-1} \text{ с}$ , паузи -  $\tau_n = 2 \times 10^{-2} \dots 2 \times 10^{-1} \text{ с}$ . Режимы електроосадження задавали потенціостатом ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8. Як розчинні аноди використовували кобальтові копланарні пластини. Розчини для осадження сплавів Co-Mo-W готували з аналітично чистих реактивів, які розчиняли в невеликій кількості дистильованої води, після чого розчин змішували у

певній послідовності, ґрунтуючись на результатах дослідження іонних рівноваг. Покриття сплавами наносили на підкладки з міді та сталі Ст.3

Операції попередньої підготовки поверхні зразків проводили за загальноприйнятою методикою, відповідно до природи досліджуваного матеріалу. Для усунення зовнішніх дефектів і зменшення шорсткості поверхні перед осадженням покриттів проводили механічну обробку підкладок наждачним папером. З метою повного видалення слідів жирових забруднень різної природи і поліпшення змочування металу електролітом поверхню знежирювали в розчині кальцінованої соди. Завершальні операції – травлення і промивання в дистильованій воді.

**Аналіз отриманих результатів**

Результати дослідження закономірностей утворення тернарних сплавів підтвердили висунуті раніше припущення щодо прояву тугоплавкими елементами синергетичних властивостей при їх співосадженні в сплав з металами родини феруму. На підставі аналізу поляризаційних залежностей встановлені кінетичні параметри катодної реакції [5], які вказують на відновлення вольфраму і молібдену з гетероядерних комплексів  $[\text{CoCitWO}_4]^{3-}$  та  $[\text{CoCitMoO}_4]^{3-}$ , причому при співвідношенні концентрацій  $\text{MoO}_4^{2-} : \text{WO}_4^{2-}$  в електроліті 1: 2 відбувається відносне збагачення сплаву молібденом.

Крім того, використання нестационарних режимів дозволило не тільки значно розширити діапазон робочих густин струму (рис.1.) а також, відповідно, досягати значної швидкості формування покриття до 0,85-0,9 мкм / хв.

Дослідження морфології покриттів (рис. 2) із застосуванням атомно-силової мікроскопії дозволило оцінити розмір зерен і асоціатів, а також ступінь розвинення поверхні.

Встановлено, що при вмісті тугоплавких компонентів  $\omega(\text{W}, \text{Mo}) = 25 \text{ мас.}\%$  розмір кристалітів не

перевищує 600 нм, що значно менше, ніж у покриттів сплавами з нижчим вмістом співосаджуваних тугоплавких металів.

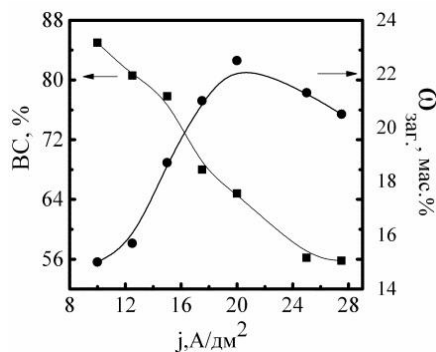


Рис. 1 – Залежність ВС і загального вмісту вольфраму та молібдену ( $\omega_{\text{заг.}}$ ) в сплаві Co–Mo–W від густини струму (час імпульсу 2 мс, час паузи 10 мс)

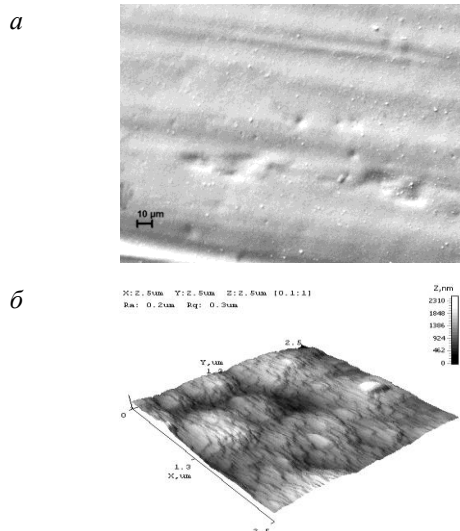


Рис. 2. – Мікрофотографія (x500) (а) та 3D топографія (б) поверхні сплаву кобальт – молібден–вольфрам з  $\omega(\text{W}, \text{Mo}) = 25 \text{ мас.}\%$

## Висновки

З цитратно-дифосфатного електроліту з певним співвідношенням концентрацій сплавотвірних компонентів і лігандів формуються компактні електролітичні покриття сплавом Co–Mo–W з високим вмістом тугоплавких компонентів. Поліфункціональні властивості таких покриттів в подальшому зумовлюють широкий спектр галузей застосування електролітичних сплавів кобальту з вольфрамом і молібденом.

## Список літератури:

1. Байрачная Т.Н., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Электролитические сплавы вольфрама: получение и свойства. – Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2013. – 164с.
2. Ведь М.В. Влияние режимов электролиза на состав и морфологию тернарных сплавов Co–Mo–W(Zr, Ag) /М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, М.А. Глушкова, Ю.К. Гапон, М.А. Козяр // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2013. – № 4. – С. 140 – 144.
3. Гапон Ю.К. Экологические аспекты гальванохимических процессов нанесения покрытий сплавами тугоплавких металлов / Ю.К. Гапон, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, Т.А. Ненастина // Экология и промышленность. – Харьков: ГП «УкрНТЦ «Энергосталь». – 2014. –Т. 2(39). – С.74–77.
4. Гапон Ю.К. Каталитическая активность электролитических сплавов кобальта в реакции выделения водорода / Ю.К. Гапон, М.А. Глушкова, А.С. Шенеленко / Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов. – Саратов: СГТУ, 2014. – Т.2. – С.145–150.
5. Ved'M. Electrodeposition of functional cobalt-silver and cobalt-tungsten alloys / M.Ved, N. Sakhnenko, M. Glushkova, T. Bairachna // Chemistry&Chemical Technology (Lviv), 2014. – Vol.8, № 3. – P.275 – 281.

## FUNCTIONAL COATINGS TERNARY ALLOY COBALT WITH REFRACTORY METALS

Ju.K. Hapon, T.O. Nenastina, M.D. Sakhnenko, Yu.I. Dolzhenko

The dependence of quantitative and beyond the current alloy cobalt-molybdenum-tungsten from poliligand citrate-pyrophosphate electrolyte are obtained. It is shown that the optimal concentration ratio of alloying components  $\text{Co}^{2+} / (\text{WO}_4^{2-} + \text{MoO}_4^{2-}) = 1:1$ , and ligands Cit / Piro = 1:2. The influence of energy and time parameters of pulsed electrolysis on the structure and surface morphology of the alloy. The results of atomic force and scanning electron microscopy showed that the coating and have a dense crystalline structure.

Keywords: alloy cobalt–molybdenum–tungsten; citrate–pyrophosphate electrolyte; pulsed electrolysis; surface morphology